

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

CRYSTAL GROWING METHOD FOR GALLIUM NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR FILM

Patent Number: JP6314659
Publication date: 1994-11-08
Inventor(s): KOIDE NORIKATSU
Applicant(s): TOYODA GOSEI CO LTD
Requested Patent: ☐ JP6314659
Application Number: JP19930125029 19930428
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L21/205; H01L33/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To grown an AlGa_xN mixed crystal film with high controllability by using TiBA and TMC of organic metals as group III gas and NH₄ as group V material in a vapor growing step.

CONSTITUTION: A gallium nitride compound semiconductor (Al_xGa_{1-x}N: including X=0) film is crystal grown by an organic metal compound vapor growing method. In a vapor growing step of this case, tri-isobutyl aluminum (TiBA) and trimethyl gallium (TMG) of organic metals are group III materials and ammonia as group V material are used. For example, a buffer layer 2 made of AlN is formed on a sapphire board using a sapphire (a) surface, and an Al_xGa_{1-x}N mixed crystal film 3 of a gallium nitride compound semiconductor film is formed thereon. As a growing apparatus, a small-sized MOVPE apparatus is sued, and in a vapor growing step, TiBA and TMG instead of TMA as group III material gas and NH₄ as group V material gas are used.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-314659

(43)公開日 平成6年(1994)11月8日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H01L 21/205

33/00

C 7376-4M

審査請求 未請求 請求項の数 1 FD (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-125029

(22)出願日 平成5年(1993)4月28日

(71)出願人 000241463

豊田合成株式会社

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1
番地

(72)発明者 小出 典克

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1
番地 豊田合成株式会社内

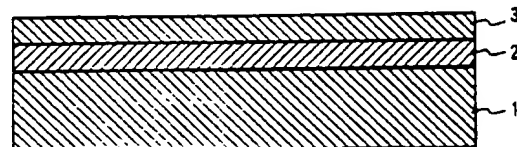
(74)代理人 弁理士 藤谷 修

(54)【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体膜の結晶成長方法

(57)【要約】

【目的】 窒化ガリウム系化合物半導体膜を制御性良く成長させること。

【構成】 窒化ガリウム系化合物半導体膜である AlGa_xN 混晶膜3のMOVPE法による結晶成長においては、III族原料ガスとして、有機金属である従来のトリメチルアルミニウム $[\text{Al}(\text{CH}_3)_3 : \text{T i B A}]$ に替えてトリイソブチルアルミニウム $[\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3]$ 及びトリメチルガリウム $[\text{Ga}(\text{CH}_3)_3]$ 、V族原料ガスとして NH_3 が用いられる。上記 T i B A は分子構造上、従来のTMAに比べて、アルキル基 $[(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})-\text{R}]$ が大きいためAl原子を包み込み、V族原料ガスである NH_3 との反応による錯体を形成し難い。このため、 T i B A は、 NH_3 との反応が進行する前に基板上に到達できる。これにより、基板上に結晶成長される $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶膜にはAlが混入し易くなり、混晶組成比及び結晶成長速度の制御が可能となる。



1 : サファイア基板

2 : AlN バッファ層3 : $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 結晶膜 (窒化ガリウム系化合物半導体膜)

R006711

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機金属化合物気相成長法による窒化ガリウム系化合物半導体 ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$; $x=0$ を含む) 膜の結晶成長方法であって、

気相成長工程において、III族原料ガスとして有機金属であるトリイソブチルアルミニウム [$\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$] 及びトリメチルガリウム [$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$]、V族原料ガスとしてアンモニア (NH_3) を用いることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体膜の結晶成長方法。

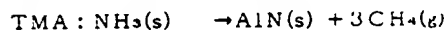
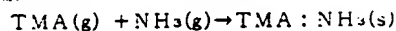
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、窒化ガリウム系化合物半導体膜の結晶成長方法に関する。

【0002】

【従来技術】 従来、窒化ガリウム系化合物半導体膜である AlGaIn 混晶膜の有機金属化合物気相成長 (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy: 以下、MOVPE という) 法による結晶成長においては、III族原料ガスとして、有機金属であるトリメチルアルミニウム [$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$] (以下、TMA という) 及びトリメチルガリウム [$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$] (以下、TMG という)、V族原料ガスとして NH_3 、基板にはサファイア a 面が用いられ*



つまり、気相比 X_v ($=[\text{TMA}]/([\text{TMG}] + [\text{TMA}])$) を上げたにも拘わらず各温度において、逆に成長速度が遅くなり、 AlN と $X_s (= \text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N})$ の混晶組成比 (モル分率) が減少するという現象を示している。発明者らは、上述の問題について原因を究明するために鋭意実験研究を重ねた結果、Al の原料ガスの有機金属である TMA に替わるものとしてトリイソブチルアルミニウム [$\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$] (以下、TiBA という) を用いると良いことを見出し、新規な窒化ガリウム系化合物半導体膜の結晶成長方法を提供するに至ったのである。

【0005】 本発明は、上記の課題を解決するために成されたものであり、その目的とするところは、窒化ガリウム系化合物半導体膜である AlGaIn 混晶膜を制御性良く成長させることである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するための発明の構成は、MOVPE 法による窒化ガリウム系化合物半導体 ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$; $x=0$ を含む) 膜の結晶成長方法であって、気相成長工程において、III族原料ガスとして有機金属である TiBA 及び TMG、V族原料ガスとして NH_3 を用いることを特徴とする。

【0007】

【作用及び効果】 III族原料ガスであり有機金属である TiBA は分子構造上、従来の TMA に比べて、アルキル基

* ている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、 NH_3 は TMA との反応性が高いため結晶内に Al が混入し難く、制御性良く AlGaIn 混晶膜の成長を行うのは困難であるという問題があった。このことは、大気圧において気相比を変えた時の結晶成長速度と混晶組成比を示した図 8 の特性図によっても明らかである。結晶成長は小型 MOVPE 装置を使用した。混晶組成の決定方法は、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶膜の c 軸方向の格子定数 c はその組成 x の変化に伴い $c = 5.191 \text{ \AA}$ ($x=0$: GaN) から $c = 4.980 \text{ \AA}$ ($x=1$: AlN) まで線形に変化するものと考えられる (ベガード則)。そこで、X線回折測定のパンド法からその膜の格子定数 c を求め、以下の式を用い混晶組成比を求めた。

$$[\text{数1}] \quad x = (5.191 - c) / (5.191 - 4.980)$$

【0004】 通常、 GaIn 系の結晶成長速度は III族の供給量に律速されるものであるが、次式の反応 (1)、(2) が進行し、更に、これらの反応に III族原料である TMG も関与するための成長速度の減少が見られると考えられる。

【数2】

※ル基 [$(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})-\text{R}$] が大きい Al 原子を包み込み、V族原料ガスである NH_3 との反応による錯体を形成し難い。このため、TiBA は、 NH_3 との反応が進行する前に基板上に到達できる。これにより、基板上に結晶成長される $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶膜には Al が混入し易くなり、混晶組成比及び結晶成長速度の制御が可能となる。

【0003】

【実施例】 以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。図 1 は本発明に係る窒化ガリウム系化合物半導体膜の結晶成長方法を用いて成膜した窒化ガリウム系化合物半導体膜を示した断面模式図である。サファイア a 面を用いたサファイア基板 1 上に AlN から成るバッファ層 2 を形成し、その上に窒化ガリウム系化合物半導体膜である $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶膜 3 が形成されている。成長装置としては、従来と同様の、小型 MOVPE 装置を用いた。気相成長工程において、III族原料ガスとして有機金属である TMA に替えて TiBA 及び TMG、V族原料ガスとして NH_3 を用いた。このときの成長条件を図 2 に示した。上記 TiBA は、Al 原子に結合したアルキル基が TMA に比べて大きく、分子構造上 Al 原子をそれによって囲んでいるため、前述の (1) 式の様な反応が低いと考えられる。図 3 に図 2 の成長条件で結晶成長を行った $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶膜組成の面内分布を示した。尚、混晶組成比 X_s は前述の X線回折から決定した。こ

3

の図から分かるように、試料S-1のように H_2, NH_3 のキャリアガス流量が少ないとき、つまり、キャリアガスの流速が遅いときはTiBAを用いても、 NH_3 ガスとの反応により組成の面内分布が大きく、基板の下流側で組成が減少している。つまり、成長装置における原料ガス吐出口に対する試料の基板中心からの距離で上流側と下流側とで、試料S-1の成長条件では混晶膜組成が大きくばらつくことが分かる。これに比べ試料S-2のように H_2, NH_3 のキャリアガス流量が多いときは、 NH_3 ガスとの反応が進行する前に基板に原料ガスが到達するため1inch基板内においてその組成が均一であることが分かる。又、そのときの成長速度は $3 \mu m/hr$ と制御可能な成長速度であった。

【0009】次に、上述のキャリアガス流量の条件下で、更に、気相比 X_v を上げ $Al_xGa_{1-x}N$ 混晶膜の結晶成長を行った。図4に気相比を変えた時の混晶組成比を示した。図のように気相比を上げると共に組成の面内分布のばらつきが見られるものの、気相比に対して各場所でも線形に混晶組成比が変化しており、TiBAを用いることで制御性良く $Al_xGa_{1-x}N$ 混晶膜の結晶成長が行われている。図6に図5の成長条件で結晶成長を行った $Al_xGa_{1-x}N$ 混晶膜組成の内面分布を示した。何れの条件においても、基板の下流側で混晶組成比の減少が見られる。又、気相比 $X_v=0.444$ と一定にも拘わらず、キャリアガスの違いによって大きく混晶組成比の違いが見られる。ここで、 NH_3 ガスの供給量を減らすことによりバックアップの H_2 ガスの供給量を増やすことが効果的である。

【0010】そこで、全ガス量($H_2 + NH_3 +$ バックアップ H_2)からその流速を計算し、気相比 $X_v=0.444$ におけるガス流速と混晶組成比の関係を図7に示した。この図から分かるように、混晶組成比は基板の何れの場所においてもガス流量に依存しており、 $Al_xGa_{1-x}N$ 混晶膜の組成を更に上げるためにはガス流速を上げること

4

が必要である。

【0011】次に、TiBAを用いて結晶成長を行ったアンドープ $Al_xGa_{1-x}N$ 混晶膜の電気特性の結果について述べる。気相比 $X_v=0.033$ 、混晶組成比 $X_s=0.04 \sim 0.05$ の試料のホール測定の結果は、アンドープの試料にも拘わらずキャリア濃度 $n=2.5 \times 10^{18} (cm^{-3})$ と高く、 $\mu=9.0 (cm^2/V \cdot sec)$ 、 $\mu=232 (cm^2/V \cdot sec)$ であった。これは、TiBAの容器温度を上げたため($>50^\circ C$)、揮発性の不純物が容易に気化し、n型のドーパントとして結晶膜に取り込まれたものと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の具体的な一実施例に係る窒化ガリウム系化合物半導体膜の結晶成長方法を用いて成膜した窒化ガリウム系化合物半導体膜を示した断面模式図である。

【図2】同実施例に係る成長条件を示した図である。

【図3】図2の成長条件で結晶成長を行った $Al_xGa_{1-x}N$ 混晶膜組成の面内分布を示した特性図である。

【図4】同実施例において気相比を変えた時の混晶組成比を示した特性図である。

【図5】同実施例に係る $Al_xGa_{1-x}N$ 混晶膜の他の成長条件を示した図である。

【図6】図5の成長条件で結晶成長を行った $Al_xGa_{1-x}N$ 混晶膜組成の内面分布を示した特性図である。

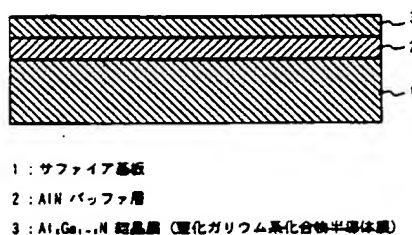
【図7】同実施例に係る $Al_xGa_{1-x}N$ 混晶膜において気相比 $X_v=0.444$ におけるガス流速と混晶組成比の関係を示した特性図である。

【図8】従来の $Al_xGa_{1-x}N$ 混晶膜において気相比を変えた時の結晶成長速度と混晶組成比を示した特性図である。

【符号の説明】

1…サファイア基板
2…AlNパッパ層
3… $Al_xGa_{1-x}N$ 混晶膜 (窒化ガリウム系化合物半導体膜)

【図1】

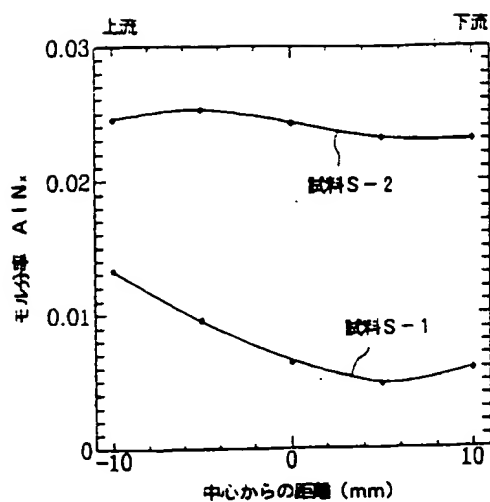


1 : サファイア基板
2 : AlN パッパ層
3 : $Al_xGa_{1-x}N$ 混晶膜 (窒化ガリウム系化合物半導体膜)

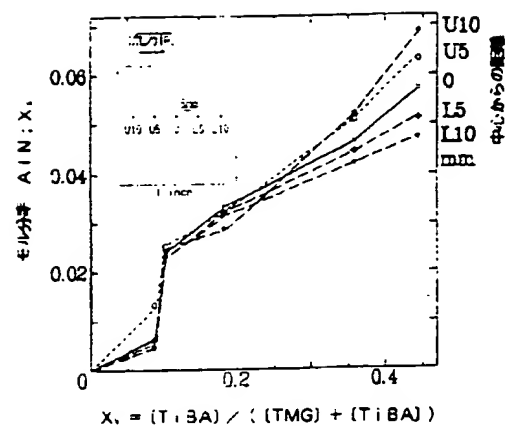
【図2】

試料	S-1	S-2
H_2 (SLM)	10 (total)	20 (total)
NH_3 (SLM)	5	10
THG (accn)	100 ($-14^\circ C$)	100 ($-14^\circ C$)
TIBA (accn)	300 ($50^\circ C$: $p=1$ torr) ($X_v=0.09$)	200 ($60^\circ C$: $p=2$ torr) ($X_v=0.11$)
成長速度 ($^\circ C$)	1150	1150
成長時間 (min.)	15	30

〔図3〕



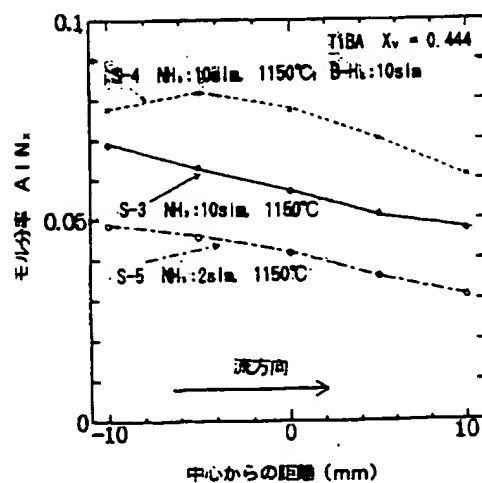
〔図4〕



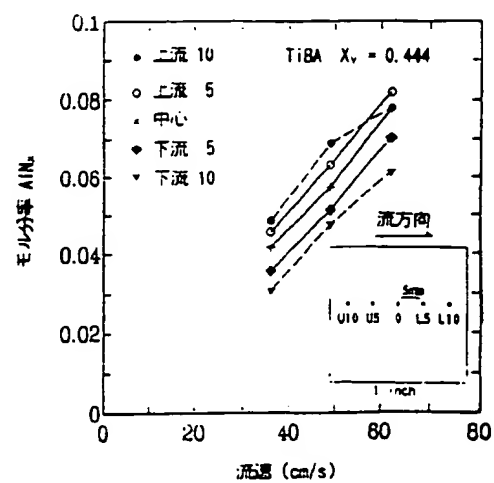
〔図5〕

試料	S-3	S-4	S-5
H ₂ (SLM)	20 (total)	20 (total)	20 (total)
back up H ₂	0.5	8	0.5
NH ₃ (SLM)	10	10	2
TMG (sccm)	70 (-14℃)	70 (-14℃)	70 (-14℃)
TIBA (sccm)	500 (70℃) (X _v =0.444)	500 (70℃) (X _v =0.444)	500 (70℃) (X _v =0.444)
成長温度 (℃)	1150	1150	1150
成長時間 (min.)	30	30	30

〔図6〕



〔図7〕



〔図8〕

